

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月 1 8 日  
Date of Application:

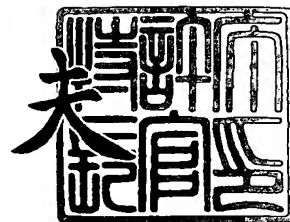
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 3 4 3 0 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 3 4 3 0 2 ]

出      願      人                      本 田 技 研 工 業 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月    1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 0 8 7 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 PSF63341HT

【提出日】 平成14年11月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 金岡 長之

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 井口 勝

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 満田 直樹

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077805

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 辰彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100077665

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 剛宏

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015174

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711295

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

## 【発明の名称】

固体高分子型燃料電池用電極構造体

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

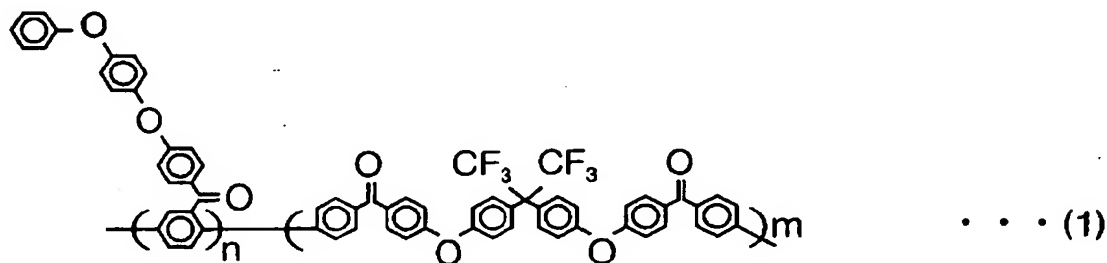
触媒としての白金粒子を担持させた炭素粒子を含む一対の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備える固体高分子型燃料電池用電極構造体において、

前記高分子電解質膜は、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーからなり、  
該スルホン化ポリアリーレン系ポリマーは、 $1.7 \sim 2.3 \text{ meq/g}$  の範囲のイオン交換容量を備え、 $120^\circ\text{C}$  の恒温雰囲気下に 200 時間曝露する熱処理を施した後の、該ポリマーの N-メチルピロリドンに対する不溶性成分含有量が、該ポリマー全量の 70% 以下であることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極構造体。

## 【請求項 2】

前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーは、式 (1) で表される共重合体のスルホン化物であることを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

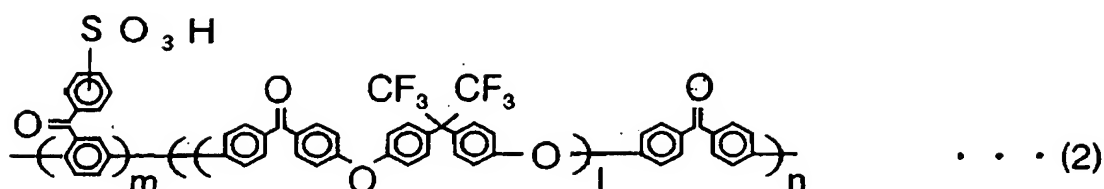
## 【化 1】



## 【請求項 3】

前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーは、式 (2) で表される共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

## 【化2】



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる電極構造体に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化している。そこで、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目されて広範に開発され、一部では実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

## 【0003】

前記固体高分子型燃料電池に用いる電極構造体として、白金等の触媒がカーボンブラック等の触媒担体に担持されイオン導伝性高分子バインダーにより一体化されることにより形成されている一対の電極触媒層を備え、両電極触媒層の間にイオン導伝可能な高分子電解質膜を挟持すると共に、各電極触媒層の上に、拡散層を積層したものが知られている（例えば特許文献1参照。）。前記電極構造体は、さらに各電極触媒層の上に、ガス通路を兼ねたセパレータを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成する。

## 【0004】

前記固体高分子型燃料電池では、一方の電極触媒層を燃料極として前記拡散層を介して水素、メタノール等の還元性ガスを導入し、他方の電極触媒層を酸素極として前記拡散層を介して空気、酸素等の酸化性ガスを導入する。このようにす

ると、燃料極側では、前記電極触媒層に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトンが生成し、前記プロトンは前記高分子電解質膜を介して、前記酸素極側の電極触媒層に移動する。そして、前記プロトンは、前記酸素極側の電極触媒層で、前記電極触媒層に含まれる触媒の作用により、該酸素極に導入される前記酸化性ガスと反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線により接続することにより電流を取り出すことができる。

#### 【0005】

従来、前記電極構造体では、前記高分子電解質膜としてパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））が広く利用されている。前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、スルホン化されていることにより優れたプロトン導伝性を備え、しかもフッ素樹脂としての耐薬品性を併せ備えているが、非常に高価であるとの問題がある。

#### 【0006】

そこで、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物に代わる廉価なイオン導伝性材料を用いて、固体高分子型燃料電池用電極構造体を構成することが検討されている。前記廉価なイオン導伝性材料として、例えば、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーが知られている。

#### 【0007】

しかしながら、前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーからなる高分子電解質膜を用いた電極構造体は、燃料電池を構成したときに運転中の熱により該高分子電解質膜が劣化して、燃料極側と酸素極側とで導入されるガスが混合したり、電氣的に短絡するクロスリークが発生することがあるという不都合がある。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開 2000-223136 号公報

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる不都合を解消して、優れた発電性能と、燃料電池運転中の熱に対する優れた耐久性とを備える固体高分子型燃料電池用電極構造体を提供する

ことを目的とする。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

ポリアリーレン系ポリマーは、スルホン化することによりイオン交換能を付与することができ、該ポリマーに導入されるスルホン酸基の数が多いほど、大きなイオン交換容量を備えるが、その反面、導入されたスルホン酸基の数が多いほど、加熱により劣化しやすくなる。

#### 【0011】

本発明者らは、前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーについて検討した結果、該スルホン化ポリアリーレン系ポリマーは、導入されたスルホン酸基の数が多いときには、加熱されると該スルホン酸基により分子間架橋反応が起き、N-メチルピロリドン等の溶媒に対して不溶性の成分が生成することを見出した。本発明者らは、前記知見に基づいてさらに検討を重ね、前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーに含まれる、前記溶媒に対する不溶性の成分の量が、該スルホン化ポリアリーレン系ポリマーからなる高分子電解質膜の靱性に影響を与え、靱性の低下が燃料電池の発電性能と、燃料電池運転中の熱に対する耐久性に関係することを見出し、本発明に到達した。

#### 【0012】

そこで、本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体は、かかる目的を達成するために、触媒としての白金粒子を担持させた炭素粒子を含む一対の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備える固体高分子型燃料電池用電極構造体において、前記高分子電解質膜は、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーからなり、該スルホン化ポリアリーレン系ポリマーは、 $1.7 \sim 2.3 \text{ meq/g}$ の範囲のイオン交換容量を備え、 $120^\circ\text{C}$ の恒温雰囲気下に200時間曝露する熱処理を施した後の、該ポリマーのN-メチルピロリドンに対する不溶性成分含有量が、該ポリマー全量の70%以下であることを特徴とする。

#### 【0013】

前記不溶性成分の含有量は、ゲル浸透クロマトグラフにより、未処理の高分子電解質膜と、 $120^\circ\text{C}$ の恒温雰囲気下に200時間曝露する処理を施した後の高

分子電解質膜との溶出曲線を測定し、該溶出曲線の面積比から算出することができる（未処理の高分子電解質膜の溶出曲線の面積を100とする）。

【0014】

本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体によれば、前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーが前記範囲のイオン交換容量を備え、しかも前記熱処理を施した後の、該ポリマーのN-メチルピロリドンに対する不溶性成分含有量が前記範囲にあることにより、優れた発電性能と、燃料電池運転中の熱に対する優れた耐久性とを得ることができる。

【0015】

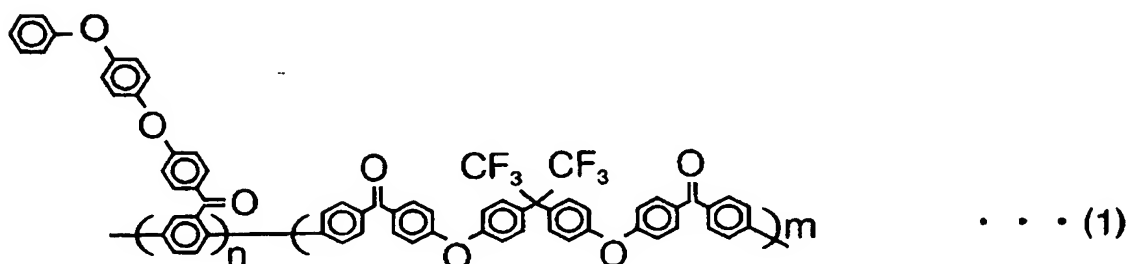
本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体は、前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーのイオン交換容量が1.7 meq/g未満であるときには、十分な発電性能を得ることができない。また、前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーのイオン交換容量が2.3 meq/gを超え、前記熱処理を施した後の、該ポリマーのN-メチルピロリドンに対する不溶性成分含有量が、該ポリマー全量の70%を超えるときには、燃料電池運転中の熱に対して十分な耐久性を得ることができない。

【0016】

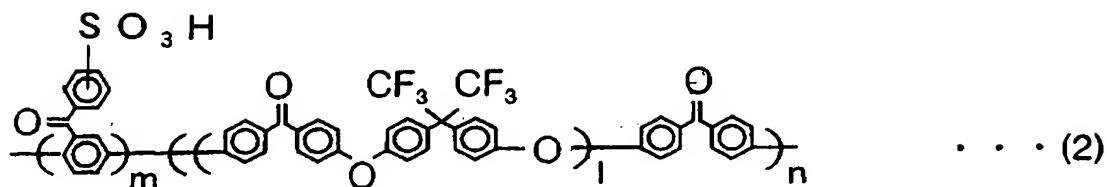
本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体において、イオン交換容量を前記範囲としたときに、前記熱処理を施した後の前記不溶性成分含有量が前記範囲となるために、前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーは、例えば、式(1)で表される共重合体のスルホン化物または式(2)で表される共重合体であることが好ましい。

【0017】

【化3】







【0018】

## 【発明の実施の形態】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1は本実施形態の電極構造体の一構成例を示す説明的断面図である。

【0019】

本実施形態の電極構造体は、図1示のように、一对の電極触媒層1, 1と、両電極触媒層1, 1に挟持された高分子電解質膜2と、各電極触媒層1, 1の上に積層された拡散層3, 3とからなる。

【0020】

前記電極触媒層1は、白金粒子を炭素粒子に担持させた触媒粒子と、イオン導伝性バインダーとからなる。前記イオン導伝性バインダーとしては、前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））、スルホン化ポリアリーレン系ポリマー等の高分子電解質が用いられる。

【0021】

前記高分子電解質膜2は、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーからなり、該スルホン化ポリアリーレン系ポリマーは、1.7～2.3 meq/gの範囲のイオン交換容量を備える。また、前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーは、120℃の恒温雰囲気下に200時間曝露する熱処理を施した後の、該ポリマーのN-メチルピロリドンに対する不溶性成分含有量が、該ポリマー全量の70%以下であるものが用いられる。

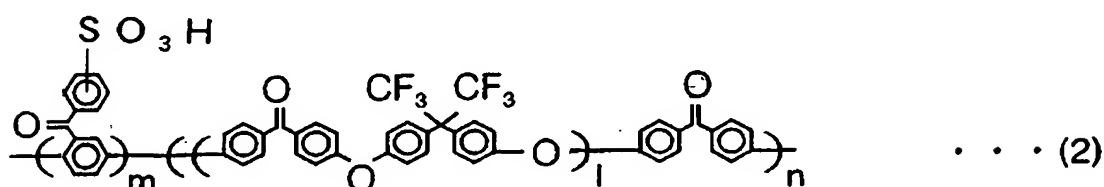
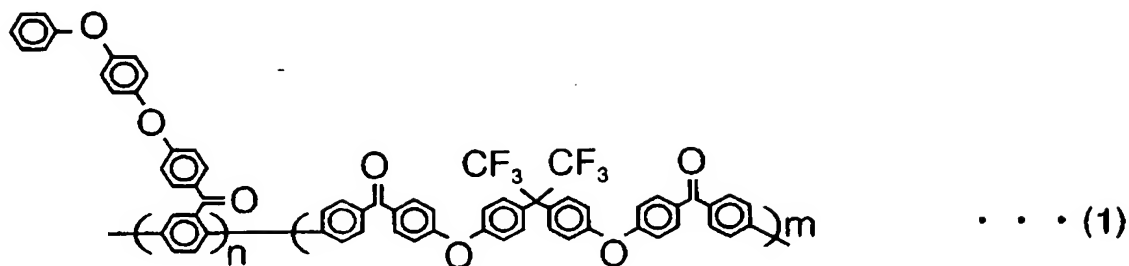
【0022】

イオン交換容量を前記範囲としたときに、前記熱処理を施した後の前記不溶性成分含有量が前記範囲となる前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーとして、例えば、式(1)で表される共重合体のスルホン化物または式(2)で表される

共重合体を挙げることができる。

【0023】

【化4】



【0024】

前記拡散層 3 は、例えばカーボンペーパーと、該カーボンペーパー上に形成された図示しない下地層とからなる。前記下地層は、例えば、カーボンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン粒子との 4 : 6 (重量比) の混合物が用いられる。

【0025】

本実施形態の電極構造体は、燃料極（アノード）側の拡散層 3 を介して電極触媒層 1 に水素、メタノール等の還元性ガスを導入する一方、酸素極（カソード）側の拡散層 3 を介して電極触媒層 1 に空気、酸素等の酸化性ガスを導入する。このようにすると、燃料極側では、触媒層 1 に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトン及び電子が生成し、前記プロトンは高分子電解質膜 2 を介して、前記酸素極側の触媒層 1 に移動する。そして、前記プロトンは、触媒層 1 に含まれる触媒の作用により、前記酸素極側の触媒層 1 に導入される前記酸化性ガス及び電子と反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線を介して接続することにより、前記燃料極で生成した電子を前記酸素極に送る回路が形成され、電流を取り出すことができ、前記電極構造体を燃料電池として用いることができる。

**【0026】**

次に、本発明の実施例と比較例とを示す。

**【0027】****【実施例1】**

本実施例では、まず、前記式(1)で示されるポリアリーレン系ポリマーに濃硫酸を加え、イオン交換容量が $1.7\text{ meq/g}$ となるようにスルホン化して、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーを調製した。

**【0028】**

次に、前記スルホン化ポリアリーレン化合物をN-メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液を調製し、該高分子電解質溶液からキャスト法により、乾燥膜厚 $35\text{ }\mu\text{m}$ の高分子電解質膜2を調製した。

**【0029】**

次に、白金粒子をカーボンブラック（ファーネスブラック）に、白金粒子：カーボンブラック＝1：10の重量比で担持させて触媒粒子を調製した。次に、前記触媒粒子をイオン導伝性高分子バインダー溶液としてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュボン社製ナフィオン（商品名））溶液に、触媒粒子：イオン導伝性高分子バインダー＝5：7の重量比で均一に分散させることにより、触媒ペーストを調製した。

**【0030】**

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粒子とを4：6の重量比で混合して得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーを、カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層を形成し、該カーボンペーパーと下地層とからなる拡散層3を形成した。

**【0031】**

次に、拡散層3の下地層上に、前記触媒ペーストを白金量が $0.5\text{ mg/cm}^2$ となるように塗布し、 $60^\circ\text{C}$ で10分間加熱した後、減圧下に $120^\circ\text{C}$ で60分間加熱して、乾燥させることにより触媒層1を形成した。

**【0032】**

次に、高分子電解質膜2を触媒層1，1で挟持し、 $150^\circ\text{C}$ 、 $2.5\text{ MPa}$ で

1 分間のホットプレスを行うことにより一体化し、図 1 に示す電極構造体を製造した。

#### 【0033】

次に、本実施例で得られた高分子電解質膜 2 を、120℃の恒温雰囲気下に 200 時間曝露する熱処理を施した後、前記式 (1) で示されるポリアリーレン系ポリマーの N-メチルピロリドンに対する不溶性成分の含有量を測定した。前記不溶性成分の含有量は、ゲル浸透クロマトグラフにより、未処理の高分子電解質膜 2 と、120℃の恒温雰囲気下に 200 時間曝露する処理を施した後の高分子電解質膜 2 との溶出曲線を測定し、該溶出曲線の面積比から、未処理の高分子電解質膜 2 の溶出曲線の面積を 100 として算出した。

#### 【0034】

前記ゲル浸透クロマトグラフは、東ソー株式会社製 HLC-8020 (商品名) により、示差屈折率検出器を用いて測定した。カラムは、昭和電工株式会社製 Shodex KD-806M (商品名) を 2 本用い、さらに昭和電工株式会社製 Shodex KD-G (商品名) 1 本をプレカラムとした。溶媒は、N-メチルピロリドン (1 級試薬、50 ミリモル/l の塩化リチウムと、50 ミリモル/l のリン酸とを含む) を用い、流速 1.0 ml/分とした。温度は、カラム部、インレット部、検出部のいずれも 40℃とした。また、試料は 0.5 μm ポリテトラフルオロエチレン製フィルターにて濾過し、濃度 0.3 重量%、注入量 0.3 ml とした。

#### 【0035】

この結果、本実施例で得られた高分子電解質膜 2 の前記不溶性成分の含有量は、15 重量%であった。

#### 【0036】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、温度 95℃、燃料極側の相対湿度 35%、酸素極側の相対湿度 65% の発電条件により、発電性能を評価した。結果を表 1 に示す。前記発電性能は、電流密度 0.5 A/cm<sup>2</sup> のときのセル電位を測定して、該セル電位が 0.4 V 以上であれば良好として表 1 に「○」で表示し、0.4 V 未満であれば不良として表 1 に「×」で表示した。

## 【0037】

また、前記条件で発電を行ったときに、燃料極側と酸素極側とでクロスリークが発生するまでの耐久時間を測定した。結果を表1に併せて示す。

## 【0038】

## 【実施例2】

本実施例では、前記式(1)で示されるポリアリーレン系ポリマーを、イオン交換容量が $2.0\text{ meq/g}$ となるようにスルホン化して、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーを調製した以外は、実施例1と全く同一にして、図1に示す電極構造体を製造した。

## 【0039】

次に、本実施例で得られた高分子電解質膜2の前記式(1)で示されるポリアリーレン系ポリマーのN-メチルピロリドンに対する不溶性成分の含有量を、実施例1と全く同一にして測定した。本実施例で得られた高分子電解質膜2の前記不溶性成分の含有量は、35重量%であった。

## 【0040】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、実施例1と全く同一にして、発電性能を評価する一方、前記耐久時間を測定した。結果を表1に示す。

## 【0041】

## 【実施例3】

本実施例では、前記式(1)で示されるポリアリーレン系ポリマーを、イオン交換容量が $2.3\text{ meq/g}$ となるようにスルホン化して、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーを調製した以外は、実施例1と全く同一にして、図1に示す電極構造体を製造した。

## 【0042】

次に、本実施例で得られた高分子電解質膜2の前記式(1)で示されるポリアリーレン系ポリマーのN-メチルピロリドンに対する不溶性成分の含有量を、実施例1と全く同一にして測定した。本実施例で得られた高分子電解質膜2の前記不溶性成分の含有量は、56重量%であった。

## 【0043】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、実施例 1 と全く同一にして、発電性能を評価する一方、前記耐久時間を測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0044】

##### 【比較例 1】

本比較例では、前記式 (1) で示されるポリアリーレン系ポリマーを、イオン交換容量が  $1.5 \text{ meq/g}$  となるようにスルホン化して、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーを調製した以外は、実施例 1 と全く同一にして、図 1 に示す電極構造体を製造した。

#### 【0045】

次に、本比較例で得られた高分子電解質膜 2 の前記式 (1) で示されるポリアリーレン系ポリマーの N-メチルピロリドンに対する不溶性成分の含有量を、実施例 1 と全く同一にして測定した。本比較例で得られた高分子電解質膜 2 の前記不溶性成分の含有量は、0 であった。

#### 【0046】

次に、本比較例で得られた電極構造体を用い、実施例 1 と全く同一にして、発電性能を評価した。本比較例では、前記発電性能が不良であったので、前記耐久時間は測定しなかった。結果を表 1 に示す。

#### 【0047】

##### 【比較例 2】

本比較例では、前記式 (1) で示されるポリアリーレン系ポリマーを、イオン交換容量が  $2.4 \text{ meq/g}$  となるようにスルホン化して、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーを調製した以外は、実施例 1 と全く同一にして、図 1 に示す電極構造体を製造した。

#### 【0048】

次に、本比較例で得られた高分子電解質膜 2 の前記式 (1) で示されるポリアリーレン系ポリマーの N-メチルピロリドンに対する不溶性成分の含有量を、実施例 1 と全く同一にして測定した。本比較例で得られた高分子電解質膜 2 の前記不溶性成分の含有量は、75 重量% であった。

#### 【0049】

次に、本比較例で得られた電極構造体を用い、実施例 1 と全く同一にして、発電性能を評価する一方、前記耐久時間を測定した。結果を表 1 に示す。

【0050】

【比較例 3】

本比較例では、前記式 (1) で示されるポリアリーレン系ポリマーを、イオン交換容量が 2.5 meq/g となるようにスルホン化して、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーを調製した以外は、実施例 1 と全く同一にして、図 1 に示す電極構造体を製造した。

【0051】

次に、本比較例で得られた高分子電解質膜 2 の前記式 (1) で示されるポリアリーレン系ポリマーの N-メチルピロリドンに対する不溶性成分の含有量を、実施例 1 と全く同一にして測定した。本比較例で得られた高分子電解質膜 2 の前記不溶性成分の含有量は、78 重量%であった。

【0052】

次に、本比較例で得られた電極構造体を用い、実施例 1 と全く同一にして、発電性能を評価する一方、耐久時間を測定した。結果を表 1 に示す。

【0053】

【表 1】

	イオン交換容量 (meq/g)	不溶性成分含有量 (wt%)	発電性能	耐久時間 (hr)
比較例 1	1.5	0	×	—
実施例 1	1.7	15	○	1100
" 2	2.0	35	○	950
" 3	2.3	56	○	800
比較例 2	2.4	75	○	400
" 3	2.5	78	○	200

【0054】

表1から、イオン交換容量が $1.7\text{ meq/g}$ 未満の場合（比較例1）には、十分な発電性能が得られないことが明らかである。これに対して、イオン交換容量が $1.7\text{ meq/g}$ 以上の場合には優れた発電性能が得られることが明らかである。

#### 【0055】

さらに、イオン交換容量が $1.7\sim 2.3\text{ meq/g}$ の範囲にあり、しかも不溶性成分含有量が70重量%以下である場合（実施例1～3）には、イオン交換容量が $2.3\text{ meq/g}$ を超えしかも不溶性成分含有量が70重量%を超える場合（比較例2、比較例3）に比較して、耐久時間が格段に長く、前記優れた発電性能に加えて、燃料電池運転中の熱に対して優れた耐久性を備えていることが明らかである。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の電極構造体の一構成例を示す説明的断面図。

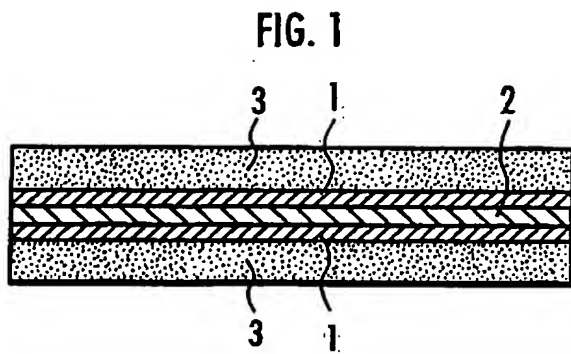
##### 【符号の説明】

1…電極触媒層、 2…高分子電解質膜、 3…拡散層。



【書類名】 図面

【図 1】



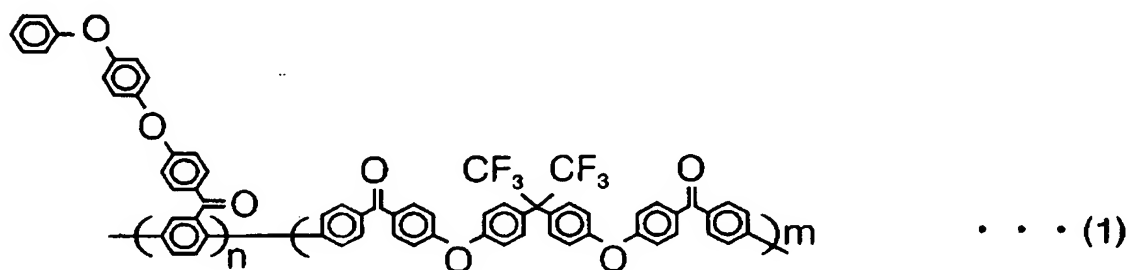
## 【書類名】 要約書

## 【要約】

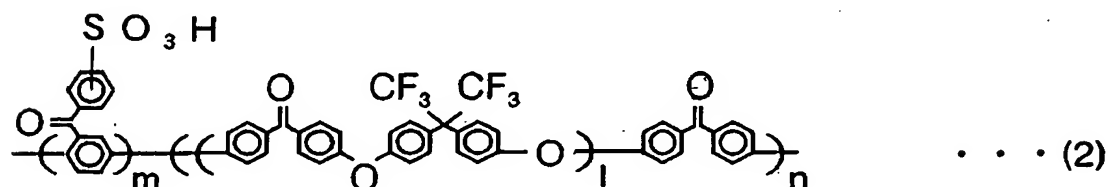
【課題】優れた発電性能と、優れた耐久性とを備える固体高分子型燃料電池用電極構造体を提供する。

【解決手段】白金粒子を担持させた炭素粒子を含む一对の電極触媒層 1, 1 と、両電極触媒層 1, 1 に挟持された高分子電解質膜 2 とを備える。高分子電解質膜 2 は、スルホン化ポリアリーレン系ポリマーからなる。スルホン化ポリアリーレン系ポリマーは、 $1.7 \sim 2.3 \text{ meq/g}$  の範囲のイオン交換容量を備え、 $120^\circ\text{C}$  の恒温雰囲気下に 200 時間曝露する熱処理を施した後の、該ポリマーの N-メチルピロリドンに対する不溶性成分含有量が、該ポリマー全量の 70% 以下である。スルホン化ポリアリーレン系ポリマーは、式 (1) で表される共重合体のスルホン化物または式 (2) で表される共重合体である。

## 【化 1】



## 【化 2】



## 【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 3 4 3 0 2

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 3 2 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号

氏 名

本田技研工業株式会社